

Prof. dr hab. inż. Waldemar Wardencki  
Katedra Chemii Analitycznej  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Barbary DAWIDZIUK

pt.:

### **Opracowanie metod analizy materiałów wybuchowych i produktów ich przemian w osadach dennych Morza Bałtyckiego**

zrealizowanej na Wydziale Nowych Technologii i Chemii

Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie

pod kierunkiem dr hab. inż. Stanisława Popiela, prof. WAT

*Podstawą przygotowania recenzji jest pismo Pana Dziekana prof. dr hab. inż. Stanisława Cudziło z dnia 25.06.2020 r.*

### **Uzasadnienie podjęcia tematu badawczego**

Opracowywanie nowych metodyk oznaczania wielu substancji chemicznych to potrzebne i trudne wyzwanie dla chemików analityków. Jednym z przykładów takiej potrzeby jest analiza substancji mogących być źródłem poważnego zagrożenia środowiskowego. Dostępność wiarygodnych, czułych i szybkich metodyk analitycznych ma przede wszystkim na celu szybką i wiarygodną diagnozę takich zagrożeń.

Przykładem zagrożeń o charakterze lokalnym, trochę nietypowym ale ważnym, jest problem zagrożeń jakie stanowią wraki okrętów zatopionych po II Wojnie Światowej na Bałtyku co grozi katastrofą ekologiczną na wielką skalę. Według raportu NIK z maja b.r. zatytułowanego „Przeciwdziałanie zagrożeniom wynikającym z zalegania materiałów niebezpiecznych na dnie Morza Bałtyckiego” w rejonie Głębi Gdańskiej może spoczywać co najmniej kilkadziesiąt ton amunicji i bojowych środków trujących, w tym jeden z najgroźniejszych, iperyt siarkowy. Od wojny już kilkakrotnie doszło do poparzenia nim rybaków i plażowiczów.

Podjęcie więc próby opracowania uniwersalnych i kompleksowych nowych metodyk analizy materiałów wybuchowych i produktów ich degradacji w osadach dennych na poziomie śladowych ich ilości (ng/L) pozwala jednoznacznie stwierdzić, że Doktorantka podjęła się realizacji ambitnego zadania w ramach ważnej i aktualnej tematyki, ponadto mającej wyraźny aspekt użytkowy. Dlatego wybór problemu badawczego w przedstawionej do oceny pracy doktorskiej uważam za uzasadniony, interesujący, mający charakter naukowy i innowacyjny.

### **Struktura pracy**

Przedstawiona do recenzji rozprawa, wykonana pod opieką naukową dr hab. inż. Stanisława Popiela, prof. WAT, którego zespół badawczy prowadzi od szeregu lat badania nad problemem zatopionej amunicji w Morzu Bałtyckim, obejmuje 150 stron maszynopisu i ma poprawny oraz typowy układ dla doświadczalnych prac badawczych. W pracy przedstawiono na 5 stronach także dorobek naukowy Doktorantki (współautorstwo 5 publikacji, 11 projektów, 9 komunikatów konferencyjnych i 31 posterów).

Rozprawa obejmuje: wstęp (2 strony), część literaturową będącą w zasadzie częścią teoretyczną (46 stron), opis badań własnych (15 stron), obejmujący opis sprzętu, odczynników, zasady bezpieczeństwa pracy z materiałami wybuchowymi oraz proponowaną metodykę badań, obszerne przedstawienie uzyskanych wyników z ich dyskusją (61 stron). Pracę kończy podsumowanie i wnioski (5 stron), bibliografia (162 pozycje literaturowe) oraz jednostronicowe streszczenia pracy, zarówno w języku polskim i angielskim. Pochwalić należy Doktorantkę za użyteczny ze względów nomenklaturowych, wykaz stosowanych w pracy skrótów i akronimów (ponad 3 strony).

W rozdziale „Część literaturowa” Doktorantka przedstawiła trzy zagadnienia, reprezentujące różne zakresy wiedzy ale ściśle wiążące z celem pracy, a mianowicie:

- ogólną charakterystykę materiałów wybuchowych i ich degradację w środowisku Morza Bałtyckiego;
- techniki przygotowania próbek środowiskowych do analizy chromatograficznej;
- charakterystykę dwóch technik chromatograficznych z uwzględnieniem aparatury stosowanej do analizy materiałów wybuchowych.

Ta część pracy jest poprawnie zredagowana, chociaż zawiera także ogólnie znane podstawowe informacje z zakresu technik przygotowania próbek do analizy jak i opisu technik chromatograficznych. Z kolei za wartość dodaną uważam opis technik jonizacji w połączeniu LC-MS

(ESI, APCI, APPI, ICPM, ALDI) i analizatorów mas. Zbyt zwięzły jest moim zdaniem podrozdział „Analiza chromatograficzna materiałów wybuchowych przedstawiona w literaturze”, obejmująca analizę zaledwie 7 prac. Uważam, że szersze i bardziej krytyczne przedstawienie oceny stanu wiedzy w tym zakresie bardziej uwypukliłoby osiągnięcia Doktorantki.

W rozdziale II Autorka przedstawiła na dwóch stronach w sposób konsekwentny założenia, zakres i cel rozprawy. Na początku kolejnego rozdziału omówiła schemat przeprowadzania poszczególnych działań związanych z celem pracy, a więc sposób postępowania podczas doboru warunków czterech technik ekstrakcji ciecz-ciecz badanych związków (w aparacie Soxhleta, przez wytrząsanie, pod zwiększonym ciśnieniem i wspomaganą mikrofalami). Najistotniejszą częścią pracy jest podrozdział 6 (41 stron), w którym Doktorantka przedstawiła uzyskane wyniki i przeprowadziła ich dyskusję. W końcowej części tego podrozdziału, na jednej stronie, przedstawione są wyniki analizy próbek rzeczywistych pobranych z Morza Bałtyckiego.

### **Uwagi redakcyjne i edytorskie**

Tytuł pracy jest zgodny z jej treścią ale zawiera niewłaściwy termin analityczny - moim zdaniem Doktorantka opracowywała metodyki oznaczania materiałów wybuchowych a nie metody ich analizy. Również w tekście rozprawy Autorka kilkakrotnie używa terminu „opracowane metody”.

Generalnie praca napisana jest z użyciem poprawnych terminów analitycznych i chemicznych. Nie podoba mi się termin wstrzykiwanie do kolumny, zamiast ogólnie zalecanego terminu „dozowanie”. Podobnie jest z terminem „rozdział analitów” zamiast „rozdzielanie analitów”. W kilku miejscach zamiast terminu „objętość rozpuszczalnika” Doktorantka stosuje „ilość rozpuszczalnika” (s. 75, 76, 128, 130). Niezbyt fortunne są stwierdzenia „metoda nie nadaje się” (s. 80, 92, 133), „załadowanie próbki (s. 75), „brak sygnału dyskwalifikuje te związki w analizie śladowej”, „metoda analizy ze ściereczki PTFE”, „próbki podejrzane o skażenie”. Rażą zbyt ultymatywne stwierdzenia w dyskusji dotyczących oceny poszczególnych procedur „należy stwierdzić” (s. 115, 126). Liczba tzw. literówek, niepoprawnie odmienionych słów czy innych błędów jest standardowa, w całej pracy znalazłem ich zaledwie kilkanaście.

### **Ocena merytoryczna i użytkowa rozprawy**

Zasadniczym celem pracy było opracowanie metodyk analitycznych do analizy materiałów wybuchowych i produktów ich przemian w osadach dennych, ich zwalidowanie oraz porównanie ich użyteczności. Procedury poszczególnych metodyk zakładały

uwzględnienie zaproponowanych technik przygotowania próbek (czterech technik ekstrakcji ciecz-ciecz) oraz dwóch różnych metod analizy końcowej - chromatografii gazowej i cieczowej w połączeniu z tandemowym spektrometrem mas (MS/MS) jako detektorem.

Chcąc zrealizować tak postawione zadanie należało:

1. dobrać optymalne warunki ekstrakcji (rodzaje rozpuszczalników, temperatury ekstrakcji, sposoby osuszania uzyskanych ekstraktów),
2. opracować sposób skażenia osadu dennego wybranymi do analizy związkami z grupy materiałów wybuchowych i produktami ich rozkładu,
3. opracować metody analizy jakościowej i ilościowej z wykorzystaniem systemów GC-MS/MS i LC-MS/MS,
4. przeprowadzić zwalidowanie opracowanych procedur analitycznych.

Ostatnim etapem pracy badawczej była analiza 40 próbek rzeczywistych pobranych z 7 charakterystycznych lokalizacji z terenu Morza Bałtyckiego, oraz z miejsc pomiędzy tymi lokalizacjami.

Jako anality Doktorantka zaproponowała:

- dwa najbardziej popularne materiały wybuchowe stosowane podczas II WŚ, a mianowicie: 2,4,6-trinitrotoluen (TNT, trotyl) i 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazynan (RDX, heksogen), oraz
  - 7 związków będących produktami przemian TNT w środowisku morskim: 2,4-dinitrotoluen (2,4-DNT), 2,6-dinitrotoluen (2,6-DNT), 4-nitrotoluen (4-NT), kwas trinitrobenzoesowy (TNBA), tri nitrobenzen (TNB), 2,4-dinitroanilina (2,4-DNA) i 1,3 dinitrobenzen (1,3-DNB).
- Warto dodać, że kinetyka degradacji TNT w osadach była przedmiotem publikacji w 2018 roku w czasopiśmie *Marine Pollution Bulletin*, której współautorką jest Doktorantka.
- Produkty rozkładu RDX są nietrwałe i łatwo rozkładają się do substancji gazowych i z tego powodu nie były analizowane.

Po analizie pracy, mogę stwierdzić, że wszystkie działania zostały przeprowadzone „zgodnie z zasadami chemii analitycznej”, jak pisze Autorka na stronie 76 i świadczą o dobrym przygotowaniu do realizacji założonego celu. Ciekawym pozostaje pytanie czy zasady te nie zmieniły się od 2000 roku, t.j. od wydania książki M. Valcarcela, na którą powołuje się Doktorantka (poz. 157)?

O praktycznej przydatności opracowanych procedur analitycznych decydują ich parametry analityczne, takie jak: dokładność, precyzja, selektywność i specyficzność względem badanej substancji, powtarzalność oraz granice oznaczalności i wykrywalności. Duża część pracy doświadczalnej poświęcona jest właśnie określeniu tych parametrów.

Doktorantka w konsekwentny sposób przeprowadziła określenie dokładności, precyzji, selektywności, granic wykrywalności i oznaczalności opracowanych metodyk. Sposób realizacji części doświadczalnej recenzowanej pracy potwierdza umiejętności w zakresie samodzielnego prowadzenia badań naukowych

Bardzo ważnym elementem rozprawy, szczególnie ze względu na jej praktyczną użyteczność, są wykonane, z wykorzystaniem trzech opracowanych metodyk analizy próbek rzeczywistych. Większość z uzyskanych przez kandydatkę wyników oceniam wysoko. Oczywiście można poddać krytyce opracowane metodyki, np. relatywnie długi czas analizy, stosowanie toksycznych rozpuszczalników (chloroform, acetonitryl), ale z pewnością stanowią one dobry punkt wyjścia do ich dalszego udoskonalania.

Jak w każdej pracy doszukać się można różnych uchybień i niejasności. Zadaniem recenzenta jest je wyłowić, poddać krytycznej ocenie i dyskusji. Poniżej przedstawiam zagadnienia budzące moje wątpliwości oraz pytania jakie pojawiły się w trakcie lektury dysertacji:

- Jak należy rozumieć założenie, że „opracowane procedury analizy chemicznej powinny polegać na oznaczaniu minimalnej liczby próbek środowiskowych (s. 14)?
- Czym podyktowany jest wybór konkretnych technik przygotowania próbek do końcowej analizy? Czy decydującym argumentem było zapotrzebowanie środowiskowe czy możliwości wykonawcze?
- Czy postulowana przez kandydatkę przyczyna dużych rozbieżności wyników oznaczania dwoma technikami analitycznymi 2,4-DNA (994,4 ng/g s.m. techniką GC-EI—MS/MS i 547,8 ng/g s.m. techniką LC-APCI-MS/MS ) niecałkowitą homogenizacją próbki środowiskowej może być jedyną przyczyną? Jak należałoby więc prowadzić homogenizację (p. 4 opracowanej procedury) aby tę przyczynę wyeliminować lub ograniczyć do minimum.
- Czy dolny zakres pracy kolumny ZB-5 (- 60 °C) jest prawidłowy (tab. 8, s. 66)?
- Proszę o wyjaśnienie co reprezentują wartości podane w nawiasie przy charakterystyce kolumny Acclaim E1 (s. 63) ?
- Czego dotyczą parametry temperatury Q1 i Q2 w wykazie parametrów pracy chromatografu gazowego (s. 66) ?

- Czy akronim MAE umieszczony w wykazie skrótów oznacza ekstrakcję ciała stałego ciecisz wspomaganą mikrofalami czy ekstrakcję ciecisz-ciecisz wspomaganą mikrofalami?

Przytoczone wątpliwości nie mają istotnego znaczenia i nie podważają w żadnej mierze wartości rozprawy i mojej pozytywnej jej oceny. Spodziewam się, że uzyskam na nie wyjaśnienia podczas publicznej obrony. Reasumując, uważam, że cel pracy został zrealizowany a potwierdzeniem użyteczności badań są przeprowadzone analizy osadów dennych pobranych z Morza Bałtyckiego.

### **Wniosek końcowy:**

Na podstawie analizy przedstawionej mi do oceny pracy doktorskiej mgr inż. Barbary Dawidziuk mogę stwierdzić, że zawiera ona **elementy nowości naukowej a charakter podjętych badań ma charakter innowacyjny**. Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego opracowania nowych procedur analitycznych - poparte wiarygodnymi wynikami badań. Autorka wykazała się dobrym przyswojeniem wiedzy teoretycznej a jednocześnie dowiodła umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Uwzględniając, że praca stanowi istotny wkład w kierunku opracowaniu miarodajnych procedur analitycznych oznaczania materiałów wybuchowych i produktów ich degradacji oraz dorobek publikacyjny Kandydatki (5 publikacji o sumarycznym IF bliski wartości 20) i dużą aktywność w realizacji 11 projektów naukowych, uważam że w świetle **Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14.03. 2003 r., (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 2003 r., ze zm. w Dz. U. z 2005 r. nr 164, poz.1365) oraz rozporządzenia MNiSzW z dnia 19 stycznia 2018 roku w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadaniu tytułu profesora (Dz. U. z 2018, poz. 26, art. 18)** recenzowane opracowanie **spełnia wszystkie wymogi** stawiane tego typu pracom i dlatego wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie o dopuszczenie mgr inż. Barbary Dawidziuk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Gdańsk, 29.07.2020 r.